ROZBIÓR CHEMICZNY

BOROWINY I WODY DWU ŹRÓDEŁ

z okolicy Tylicza

PRZEZ

K. J. Krzyżanowskiego,
asystenta katedry Chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Osobne odbicie ze Sprawozdań Komisyi fizyjogr., Akad. Umiej., tom XVI.

KRAKÓW,
w drukarni Uniwersytetu Jagiellońskiego
pod zarządem Ignacego Stelcla.
1882.

Rozbiór chemiczny

BOROWINY I WODY DWU ŹRÓDEŁ

z okolicy Tylicza

PRZEZ

K. J. Krzyżanowskiego,

asystenta katedry Chemii w Uniw. Jag.

Zaledwie o półtory godziny drogi od słynnego zakładu kąpielowego Krynicy, leży miasteczko Tylicz. Lubo mające bardzo dawną przeszłość, obecnie w zapomnieniu, posiada przynajmniéj dla zakładu leczniczego Krynicy skarb prawie nieoceniony, t. j. borowinę, używaną do kąpiel borowinowych w Krynicy. Łąki leżące obok Tylicza zawiérają pod cienką warstwą trawy, masę torfową, zwaną tu borowiną. Tworzy ona pokład grubości przeciętnie na $^3/_4$ metra. Cały obszar tych łąk jest wskroś nasiąknięty wodą, tak, że wybrawszy w pewném miejscu dół, zbiéra się zaraz do niego woda i tworzy małą sadzawkę. Przez wodę tę przechodzą ciągle bańki gazu i sprawiają bulkotanie.

Skład gazu wydobywającego się z łąk borowinowych.

Gaz użyty do rozbioru zaczerpnięto z jednéj z sadzawek w wiadomy sposób do flaszek, pozostawiwszy jeszcze małą ilość wody, któraby chroniła od dyfundowania, zatkano korkiem, w tém odwróconém położeniu zalano lakiem w koło, poczém już swobodniéj przewozić je można było. Przy rozbiorze chemicznym okazało się, że gaz we flaszce zawarty był przeważnie bezwodnikiem węglowym, zawiérał nadto małą ilość gazu bagiennego.

Znaleziono ogółem:

$CO_2 = 96{\cdot}04\%$ V.

$CH_4 = 1{\cdot}04\%$ V. reszta zaś przypada na powietrze. Wypadki są obliczone na ciśnienie powietrza 760 mm. i cie-

płotę 0°. Zresztą do tych rezultatów wielkiéj nie możnaby przypisywać wagi, gdyż pomimo tak starannego przytkania flaszek wypełnionych gazem dyfuzyja jest zawsze możliwą.

Własności fizyczne borowiny.

Z porządku rzeczy zajmiemy się borowiną, przechodząc najprzód własności fizyczne, a daléj własności chemiczne z uwzględnieniem składu odsetkowego. Borowina świéża jest barwy czarnéj, zawiéra w sobie cząstki ciał roślinnych, po wysuszeniu zaś staje się łatwą do roztarcia na proszek barwy brunatnéj.

Ciężar gatunkowy borowiny oznaczono w ten sposób: odważoną ilość suchéj borowiny dano do piknometru, dolano nieco wody i wstawiono pod dzwon pompy rozrzedzającéj; pod dzwonem przy zmniejszoném ciśnieniu pozostawiono czas jakiś, dopóki bańki powietrza zupełnie wydobywać się nie przestały. Gdy to nastąpiło, dolano ostrożnie wody aż po wiérzch, tak, aby dolana woda ze znajdującą się w piknometrze cieczą zupełnie się nie zmieszała, a przy wkładaniu zatyczki nie nastąpiła utrata na ciężarze ze względu na samą borowinę. Po obtarciu piknometru odważono go, poczém wylano zawartość jego a zastąpiono ją czystą wodą, którą również odważono. W ten sposób oznaczony ciężar gatunkowy borowiny w ciepłocie 13° dał ilości od 1·986728 do 2·01912.

Własności chemiczne borowiny.

Badania w celu wykrycia kwasów organicznych lotnych [1])

Przystępujemy teraz do opisania własności chemicznych borowiny krynickiéj.

Pewną ilość (150 gm.) świéżéj borowiny poddano, po dodaniu odpowiednéj ilości wody i rozcieńczonego kwasu siarkowego, przeparowaniu. Otrzymany przekrop nie oddziaływał kwaśno na papierki lakmusowe, był jednak mętny z powodu obecności ciał żywicznych, w bardzo małéj ilości się znajdujących. Z powodu zatém, że przekrop nie oddziaływał kwaśno, zarzucono dalsze poszukiwania kwasów lotnych organicznych w świéżéj borowinie. Po niejakim jednak czasie, gdy już borowina wyschła w ciepłocie pokojowéj, powtórzono znowu to doświadczenie, ale w sposób następujący:

Ilość pewną wysuszonéj w ciepłocie 100° C. borowiny oblano wodą i pozostawiono z nią razem w styczności cały miesiąc. Po upływie miesiąca, poddano wraz z małym dodatkiem kwasu siarkowego przekropleniu. Przekrop oddziaływał mocno kwaśno i zawiérał

---

[1]) Fresenius *Quantitative Analyse* Bd. II. p. 220.

kwasy organiczne. Jak się zatém pokazuje z porównania tych dwóch doświadczeń, borowina nie zawiéra gotowych kwasów organicznych lotnych, lecz te wytwarzają się z niéj działaniem wody przez dłuższy przeciąg czasu. Z tego powodu ilości kwasu mrówkowego i innych, jako ilości zmiennych, ilościowo nie oznaczono.

Oznaczenie wody w świéżéj borowinie.

20·83 gm. świéżéj borowiny suszono najprzód miernie, następnie przy 100° dokąd ubytek na ciężarze już więcéj się nie pokazywał. Obliczona w ten sposób ilość wody na 100 gm. świéżéj borowiny wynosi 74·17%, próby wykonane z większemi ilościami dały również zbliżone wypadki (od 70—80 na 100). Mając teraz zapas suszonéj borowiny, roztarto ją na proszek, wysuszono jeszcze raz i zachowano we flaszeczkach zatkanych szczelnie.

Oznaczenie wody chemicznie połączonéj.

Pozostałość po oznaczeniu wody mechanicznie połączonéj, użyto do oznaczenia wody chemicznie lub ściśle połączonéj. Utrata na ciężarze, obliczona na suchą borowinę wynosiła 22·95%. Do oznaczenia jednak tego nie można przywiązywać wielkiéj wagi, gdyż borowina, jako ciało składające się przeważnie z organicznych połączeń, może już w ciepłocie suszenia 160—170° częściowo się rozkłada.

Oznaczenie popiołu sposobem zwykłym.

Pozostałość po poprzedniém doświadczeniu otrzymaną spalono następnie w przystępie powietrza atmosferycznego ostrożnie, a w końcu, kiedy już tylko cząstki węgla obok popiołu pozostały, ustawiono nad miseczką cylinder szklany, aby ułatwić przewiew powietrza i wśród mięszania drucikiem platynowym dokonano spalenia. Ilość popiołu obliczona na 100 wynosi według tego na świéżą borowinę 10·72%, na suszoną 41·55% popiołu.

Oznaczenie azotu [1]).

Do oznaczenia azotu zastósowano metodę Varrentrappa i Willa beż żadnych zmian. Z trzech doświadczeń w tym kierunku wykonanych piérwsze służyło li tylko, aby w przybliżeniu oznaczyć ilość azotu, a przeto wiedzieć, czy mniéj lub więcéj borowiny do rozbioru użyć wypada. Ilość azotu obliczono przy tych analizach z ilości platyny metalicznéj, jako z ilości bezwzględnie stałe dającéj wypadki. Do

---

[1]) Fresenius *Quantitative Analyse* Bd. II. p. 63.

pierwszego doświadczenia: a) użyto 0·8766 gm. suchéj borowiny, do drugiego b) 1·7271 gm. Ilość platyny dla a) = 0·1135 gm. czyli 0·01606 gm. azotu czyli 1·83207 % azotu. Ilość platyny dla b) = 0·2217 gm. czyli 0·03137 gm. azotu, czyli 1·81634 % azotu. Ilość średnia = 1·8241 % N. Chcąc się dowiedzieć, w jaki sposób azot znajduje się w borowinie w połączeniu, poddano borowinę przeparowaniu z wodą wapienną. Przekrop oddziaływał alkalicznie, wydając znaną woń trymetylaminu. Kiedy już otrzymano znaczną część przekropu, zobojętniono go kwasem chlorowodowym i w łaźni wodnéj do suchości odparowano. Pozostałość zawiérająca chlorki, była utkania krystalicznego. Rozpuszczono ją we wodzie i do części dolano ługu potasowego; czuć się dająca silna woń wody solonych śledzi świadczyła o obecności trymetylaminu. Do drugiéj cześci dolano rozczynu chlorku platynowego w celu otrzymania soli podwójnéj. Pozostały krystaliczny osad zebrano na sączku, wymyto wyskokiem i wysuszono na sączku. Z osadu tego wysuszonego odważono do tygielka porcelanowego 0.9267 gm., następnie żarzono miernie. Ilość platyny metalicznéj wynosiła 0·4017 gm., podczas gdy dla czystego chlorku platynowo-amonowego powinna wypaść ilość 0·4096 platyny metalicznéj. Nie można zatém zaprzeczyć obecności amonu w podwójnéj soli, lecz zarazem pominąć się nie da obecność trymetylaminu dającego się łatwo poznać po woni.

Oznaczenie węgla, wodu, popiołu i tlenu z różnicy.

Na tém zakończono badania nad azotem a przystąpiono do oznaczenia ilości węgla, wodu i popiołu przez spalenie borowiny w gazie tlenu, trzymając się ściśle metody podanéj przez Freseniusa [1]) przyczém nadmienić należy, że borowina węglanów nie zawiéra, dla których trzebaby przy obliczeniu węgla wprowadzić poprawkę.

a) użyto 0·4329 borowiny
b) „ 0·3179 „
znaleziono a) CO_2 = 0·4782 HO = 0·1222 popiołu 0·1762
b) CO_2 = 0·3471 HO = 0·0879 „ 0·1312.

Ztąd obliczywszy na 100 części ilość węgla i popiołu wypada:

a) C = 30·1224
b) C = 29·7776 } średnia dla C = 29·9500

a) H = 3·1185
b) H = 3·0722 } średnia dla H = 3·0953

ilość popiołu a) = 40·7022
b) = 41·2700 } średnia 40·9865

ilość azotu z poprzedniego . . . . . 1·8242
dla tlenu wypada z różnicy ilość . 24·1440.

---

[1]) Fresenius *Quantitative Analyse* Bd. III. p. 31.

Uwzględniając 74·17 % wody dla świéżéj borowiny wypada według tego dla takowéj 10·5830 % popiołu. Napiszemy zatém skład następujący dla świéżéj borowiny:

wody do 110°	=	74·1793
ciał organicznych .	=	15·2377
„ nieorganicznych	=	10·5830
		100

dla suchéj borowiny ciał organicznych 59·0435

czyli
$$\begin{cases} C = 29{\cdot}9500 \\ H = 3{\cdot}0953 \\ O = 24{\cdot}1440 \\ N = 1{\cdot}8242 \end{cases}$$

ciał nieorganicznych 40 9865.

Przez spalenie borowiny w przystępie powietrza, gdzie zatém cząstki węgla pozostać mogły, otrzymaliśmy poprzednio popiołu 41·5546 % ilość bardzo zbliżoną do poprzedniéj.

Oznaczenie kwasów humusowych.

Przez oznaczenie ilości węgla, wodu, azotu i tlenu skład borowiny co do ilości tychże skłndników został poznany, jednak w jaki sposób te ciała są ze sobą połączone, a przez to co za związki tworzą, tego z dotychczasowego poznać nie było można. Ponieważ do podobnych rezultatów doprowadziłby nas rozbiór i innych ciał organicznych, nietylko borowiny, przeto podać nam należy pewne cechy, za pomocą których można poznać, że z borowiną a nie np. z samym włóknikiem drzewnym mamy do czynienia. Wskazówką w tym względzie są kwasy humusowe. One to pokazują, na jakim stopniu rozwoju znajduje się borowina, czyli o ile ona się różni od zwyczajnego komórecznika (celulozy) przez odbywającą się fermentacyję.

W tym celu oznaczono ilość kwasów humusowych w borowinie w następujący sposób: Borowiny suchéj pewną ilość ogrzewano z rozczynem węglanu sodowego w łaźni wodnéj. Następnie po kilku godzinach odlano przez sączek ciecz z nad pozostałości, nalano świéżéj wody i rozczynu sody, powtarzając działanie dotąd, dopóki jeszcze rozczyn się silnie zabarwiał. Rozczyny przez odlewanie zebrane, zawierające mały nadmiar węglanu sodowego, podparowano następnie w ciepłocie niedochodzącéj 100° C. do małéj pozostałości. Do zgęszczonego rozczynu w ten sposób otrzymanego, dodano kwasu chlorowodowego i ogrzano miernie, przez co pozostały osad kwasu humusowego stał się o wiele zbitszym. Osad zebrany na sączku odważonym wymyto nieco wodą, wysuszono i wraz z sączkiem zważono. Po odjęciu ciężaru sączka, otrzymano ciężar kwasu humusowego. Doświadczenia wstępne w celu otrzymania większych ilości kwasu humusowego okazały, że w ten sposób otrzymany kwas humusowy, zawiéra zawsze części nieorganiczne, przedewszystkiém żelazo, dla tego téż otrzymany

przy rozbiorze ilościowym kwas humusowy spalono i po odjęciu popiołu istotną jego wartość w rachunek wprowadzono. Pomimo jednak ostrożności przy wymywaniu osadów kwasu humusowego, przesącz zawiérał zawsze pewną jego ilość, co poznać można było po zabarwieniu a przedewszystkiém i po tém, że po odparowaniu przesączu do małéj pozostałości, dalsze ilości tego kwasn spostrzegać się dały.

Jednak są to błędy, które tkwią w metodzie i którym użyta chociaż najprostsza ulega. Kompenzacyja błędu téj metody da się jedynie przeprowadzić przez zrobienie kilku prób ze zmiennemi ilościami borowiny, i tak używszy:

a) 1·5150 borowiny znaleziono 0·3133 kwasu humusowego.
b) 4·0527 „ „ 0·7943 „ „

z tego obliczywszy na 100, wypada dla

a) 20·6798 %) ilość średnia 20·1395.
b) 19·5992 %)

Sposób oznaczenia całkowitéj ilości ciał humusowych podał Wolff [1]). Sposób ten polega na tém: Ze znalezionéj ilości węgla oblicza Wolff przyjmując, że w ciałach humusowych znajduje się przeciętnie 58 % węgla, ciała humusowe mnożąc znalezioną ilość węgla przez 1·724. Zastósowawszy ten sposób do borowiny, która zawiéra 29·95 % węgla, otrzymalibyśmy na ilość ciał humusowych w stanie bezwodnym 51·6338 % jak więc z tego obliczenia widać, przez humus rozumie się nie tylko kwasy humusowe w węglanie sodowym rozpuszczalne, lecz także i inne ciała. I tak dla borowiny krynickiéj ilość ciał organicznych znaleziono przez analyzę = 59·0135 %, z czegoby na ciała humusowe według sposobu przez Wolffa podanego ilość 51·6338 przypadała, reszta zaś wynosząca 7·3797 wypadałaby na wodę nad 100° C. uchodzącą i na azot. Innych metod podanych na oznaczenie kwasu humusowego przy tym rozbiorze nie uwzględniono, mianowicie metody miareczkowania podanéj przez Schultzego [2]) z powodu, że własność odbarwiania rozczynu nadmanganezianu potasowego dotyczy nie tylko kwasów humusowych.

O zestawieniu wyników rozbioru w celu porównawczym.

Jedyną zatém wskazówką dla postępującego rozkładu borowiny czyli zmiany błonnika w humus w ogóle, jest ilość kwasu humusowego otrzymana tą metodą, która polega na wyciągnięciu kwasów humusowych za pomocą węglanu sodowego, jak ją zastósowano do borowiny krynickiéj.

W celu zestawienia porównawczego z innemi borowinami, oznaczenie węgla, wodu i azotu jest nadzwyczaj korzystne i łatwo w oczy

[1]) *Zeitschrift für analitische Chemie* 1864 p. 101.
[2]) *Zeitschrift für analitische Chemie* 1864 p. 101.

wpadające, jeżeli się zwłaszcza uwzględni jednocześnie ilość kwasów humusowych w borowinie zawartych.

Wprawdzie oznaczenie ilości węgla, wodu i azotu wymaga trochę więcéj zachodu, jednak ponieważ metody do oznaczenia ilościowego tych ciał są zupełnie pewne, zatém rezultaty także nadzwyczaj mogą być stósowne do porównania. Wynajdywanie zaś humusu, komórecznika roślinnego i t. p., do czego rozmaitéj dobroci sposobów oznaczenia użyć można, nie doprowadza do rezultatów, za pomocą których możnaby porównać borowiny rozmaitego gatunku między sobą. Są to obliczenia bardzo piękne, lecz li tylko przy zachowaniu jednego i tego samego sposobu postępowania.

Oznaczenie ciał żywicowych.

Przystąpiono wreszcie do oznaczenia ilości ciał żywicowych w borowinie zawartych, przyczém w sposób następujący postępowano: 10·6813 gr. borowiny suszonéj w 100° wytrawiano wyskokiem bezwodnym, dopóty tenże jeszcze na żółto się zabarwiał, a rozczyn przy odparowaniu w łaźni wodnéj pozostawiał ślady ciała żywicznego. Pozostałość otrzymaną po odparowaniu wyskoku, stanowiącą powłokę brunatną bezpostaciową, jako żywicę wprowadzono w rachunek. W ten sposób otrzymano ciał żywicowych 0·0763 grm. czyli 0·71433 %.

Rozbiór jakościowy wyciągu wodnego borowiny.

Zbadawszy w ten sposób ciała organiczne, przystąpiono do rozbioru jakościowego borowiny, w celu zbadania ciał nieorganicznych. W tym celu przygotowano wyciąg wodny, w którym wykryto następujące ciała:

Kwas siarkowy (BaCl osad biały w HCl nierozpuszczalny), wapno (szczawian amonowy osad biały), żelazo (NH_3 osad, żelasinek potasu zabarwienie niebieskie) zawarte jako niedokwasek żelaza, gdyż odbarwia rozczyn nadmanganezianu potasowego, Kwas mrówkowy powstały przez dłuższe działanie wody, amon i trójmetylak (odczynnik Nesslera). Reakcyja wyciągu wodnego wyraźnie kwaśna od kwasu mrówkowego. Nie wykryto zaś chloru, kwasu azotowego, kwasu węglowego.

Rozbiór jakościowy popiołu borowiny.

Przy rozbiorze jakościowym popiołu znaleziono ołów (ślad bardzo mały), kwas krzemowy, krzemian glinowy (znaczna ilość), żelazo, glin, kwas fosforowy, wapń, bar (ślad), magn, kwas siarkowy, potas, sód.

Rozbiór ilościowy popiołu borowiny.

Do rozbioru ilościowego popiołu borowiny użyto popiołu, który poprzednio sproszkowano dokładnie i przesiano przez płótno. 6·3157 grm.

gotowano z kwasem chlorowodowym, potém przelawszy do miski platynowéj do suchości w łaźni wodnéj odparowano. Do suchéj zupełnie pozostałości dolano kwasu chlorowodowego zgęszczonego i pozostawiono czas jakiś w spokoju, poczém dolano wody, ogrzano i przez zlewanie przesączono przez sączek poprzednio odważony. Osad nierozpuszczalny w kwasie chlorowodowym, składający się z krzemianów i kwasu krzemowego piérwéj w kwasie chlorowodowym rozpuszczalnego, wysuszono wraz z sączkiem poczém odważono. Ciężar wynosił, po odjęciu ciężaru sączka 4·5085. Następnie oddzielono osad od sączka, gotowano z czystym ługiem sodowym, a rozczyn w ten sposób otrzymany sączono przez ten sam sączek. Przesącz alkaliczny odparowano z kwasem chlorowodowym w łaźni wodnéj do suchości, oblano kwasem chlorowodowym a nierozpuszczalny obecnie kwas krzemowy zebrano na sączku; po wysuszeniu i spaleniu sączka odważono. Czysty kwas krzemowy ważył 0·81187. Odjąwszy tę ilość od poprzednio znalezionéj, otrzymamy:

Krzemiany + kwau krzemowy + węgiel	4·5085
kwas krzemowy sam	0·81187
węgiel + krzemiany w HCl nierozpusz.	3·69663

Odjąwszy 3·69663 od użytéj ilości popiołu, otrzymamy ilość składników w kwasie chlorowodowym rozpuszczalnych:

Krzemiany nierozpuszczalne + wegiel	3·69663	czyli	58·5308
kwas krzemowy rozpuszczalny	0·81187	„	12·8547.
Składniki w HCl rozpuszczalne . . .	1·80720	„	28·6145
	6·31570	„	100.

Rozczyn składników w kwasie chlorowodowym rozpuszczalnych po strąceniu śladów ołowiu kwasem siarkowodowym podzielono na dwie części *A* i *B*.

W *A* strącono amonijakiem żelazo, glin i kwas fosforowy, osad wymyto, rozpuszczono w kwasie chlorowodowym i znów strącono amonijakiem. Osad zebrano na sączku, wysuszono, a po spopieleniu sączka wyżarzono. Ciężar po odjęciu popiołu sączka wynosił 0·48348, która to ilość pomnożona przez 2 daje całkowitą ilość zawartego żelaza, glinu i kwasu fosforowego w użytéj ilości popiołu czyli 15·31%.

Odważony osad tych 3 ciał rozpuszczono w kwasie chlorowodowym a dolawszy kwasu winowego, amonijaku i siarczku amonu, żebrano osad siarczku żelaza na sączku. Osad ten wymyty rozpuszczono w kwasie chlorowodowym a po utlenieniu strącono amonijakiem żelazo w stanie czystym; otrzymana ilość wynosiła 0·20988 Fe_2O_3 po pomnożeniu przez 2 obliczono na 100 części 6·64629% Fe_2O_3.

W cieczy otrzymanéj po strąceniu żelaza, glinu, kwasu fosforowego, do którego dolano i przesącz od powtórnego strącenia amonijakiem, strącono wapń szczawianem amonowym dwukrotnie. Tlenek wapniu ważył 0·15037, pomnożywszy przez 2 otrzymamy 4·76179% CaO. Przesącze od szczawianu wapna zjednoczone pozbawiono po wyparowaniu

do suchości soli amonowych przez wyżarzenie, poczém pozostałość rozpuszczono w wodzie, strącono magn jako fosforan magnowo-amonowy. Ilość otrzymanego pyrofosforanu magnowego wynosiła 0·11807 a pomnożywszy ją przez 2 otrzymamy 0·08510 tlenku magnu czyli 1·3475% MgO.

W cieczy *B* strącono amonijakiem żelazo, glin i kwas fosforowy a w osadzie, po rozpuszczeniu go w kwasie chlorowodowym, oddzielono kwas fosforowy kwasem molybdenowym. Osad kwasu fosforomolybdenowego rozpuszczono w amonijaku i strącono kwas fosforowy rozczynem soli magnowéj. Otrzymany osad wymyto wodą amonijakową, wysuszono i spaliwszy sączek, wyżarzono, poczém odważono. Ilość pyrofosforanu magnowego wynosiła 0·02137 czyli po obliczeniu na kwas fosforowy 0·43286% PO_5. Poprzednio znaleziono (*A*) sumę glinu i kwasu forforowego . . . . 8·66412
odjąwszy kwasu fosforowego . . . . 0·43286

wypada na glin Al_2O_3 . . . . 8·23126%

Przesącz po strąceniu amonijakiem żelaza, glinu i kwasu fosfo rowego pozostały zakwaszono kwasem chlorowodowym i strącono kwas siarkowy chlorkiem baru. Osad czystego siarkanu barowego wynosił 0·62617 × 2 $BaOSO_3$ czyli 0·42999 SO_3 czyli 6·80827% SO_3 kwasu siarkowego. Rozczyn pozostały po strąceniu kwasu siarkowego odparowano, strącono bar i wapń węglanem amonowym, odsączono od węglanów, wyżarzono od soli amonowych i gotowano następnie z wodą wapienną dla strącenia magnu. Przesącz uwolniono od wapna szczawianem amonowym, odparowano i wyżarzono. Postępowanie to powtórzono drugi raz jeszcze dla zupełnego pozbycia się magnu, poczém otrzymano ilość chlorków alkalijów przez odparowanie cieczy zupełnie od magnu i wapniu wolnéj. Ilość chlorków wynosiła 0·0582, którą to ilość pomnożywszy przez 2 otrzymamy ilość 0·1164 odpowiednią użytéj ilości popiołu 6·3157 czyli 1·84302% chlorków alkalijów.

Następnie roztworzono 8·0824 gm. popiołu kwasem fluorowodowym a postępując ściśle według sposobu podanego w dziele Freseniusa [1]) otrzymano chlorków potasowców 0·3304. Za pomocą chlorku platynowego oddzielono chlorek potasu od chlorku sodu i otrzymano chlorku platynowo-potasowego 0·5133 czyli chlorku potasu 0·1572. Od ilości teraz znalezionéj chlorków odjęto poprzednio znalezioną przez wytrawienie popiołu kwasem chlorowodowym, i w ten sposób oznaczono ilość niedokwasu potasu i sodu w kwasie chlorowodowym rozpuszczalnego i ilość do krzemianów należącą. Przy roztworzeniu kwasem fluorowodowym znaleziono również małą ilość siarkanu barowego 0·0418%.

---

[1]) *Anleitung zur quantitativen Analyse.* 6 Auflage. Bd. I.

Oznaczenie ilości ciał w wodzie rozpuszczalnych.

W celu oznaczenia ciał w wodzie rozpuszczalnych wytrawiano 54·0441 gm. suchéj borowiny wodą zimną dopóty ta jeszcze rozpuszczająco działała. Kiedy już przechodząca woda nic w sobie nie zawiérała (próba przez odparowanie), otrzymane wyciągi słabo żółto zabarwione parowano w łaźni wodnéj. Po odparowaniu do suchości w misce odważonéj i po wysuszeniu w 100° C. pozostałość ważyła 5·8166. Następnie suszono w ciepłocie wyższéj i spalono, przez co ubytek wynoszący 2·3223 przypadał na ciała organiczne i tak znaleziono:

nieorganicznych składników w wodzie rozpusz.	3·4943
organicznych „ „ „	2·3223
rozpuszczalnych w wodzie w ogóle składników	5·8166

czyli na 100 obliczywszy 6·4656 nieorganicznych
4·2970 organ. we wodzie rozpuszcz.

10·7626 w ogóle
odpowiednio do 100 gramów borowiny suchéj.

Jakie ciała borowiny przechodzą w rozczyn wodny wiadomo z rozbioru jakościowego wyciągu wodnego podanego powyżéj, w jakiéj zaś ilości to z rozbioru ilościowego popiołu, uwzględniwszy tylko ciała w wodzie rozpuszczalne a zatém: gips, siarkan magnowy, żelazawy, siarkan potasowy, sodowy. Kwasu krzemowego w użytéj poprzednio ilości borowiny znaleziono 0·0861 czyli 0·1594%, niedokwasu żelaza 0.5116 czyli 0·9468% nadto kwasu siarkowego jako siarkan barowy 4·7894 gm. czyli 1·6444 SO_3 lub 3·0427%.

W wodzie rozpuszczalnych składników organicznych ilościowo nie badano, co do jakościowego składu podano kwasy humusowe, kwas mrówkowy i żywicę jak wyżéj. Wartość zatém borowiny krynickiéj pod względem ciał we wodzie rozpuszczalnyzh 10% jest bardzo mała, ważną jednak cechę stanowią ciała organiczne, z których wobec wody tworzyć się może ciągle kwas mrówkowy.

Zestawienie wypadków rozbioru borowiny.

Borowina sucha zawiéra:

Składników rozpuszczalnych w wodzie	10·7626%
z tego	
składników organicznych	4·2970
„ nieorganicznych	6·4656

Borowina świéża zawiéra:

Wody uchodzącéj w 100° C.	74·1793
Ciał organicznych	15·0912
Ciał nieorganicznych	10·7295

Skład odsetkowy borowiny w 100° suszonéj.

Ciał organicznych 59·0135.	Węgla 29·9500	lub	wody nad 100° C.	22·9555
	Wodu 3·0953		kwasu humusowego	20·1395
	Azotu 1·8242		żywicy i wosku	0·7143
	Tlenu 24·1440		węgla i innych ciał	15·2042.

Ciał nieorganicznych 40·9865.	Tlenku potasowego	. 0·22711	W kwasie chlorowodowym rozpuszczalnych składników.	
	„ sodowego .	. 0·21001		
	„ wapniowego	. 1·95232		
	„ magnowego	. 0·55247		
	„ glinowego .	. 3·37481		
	„ żelazawego .	. 2·72497		
	„ manganezowego	ślad		
	„ ołowiu ślad	b. mały		
	Kwasu fosforowego .	. 0·17747		
	„ siarkowego .	. 2·79139		
	„ krzemowego	. 5·27046		
	Krzemianów zawierających: KO = 0·67474 NaO = 0·62393 kwas krzemowy, niedokwas glinu, żelaza i siarkanu barowego ślad.		23·60932	W kwasie chlorowod. nierozpuszczalnych.

Rozbiór wody ze źródeł lasu Sygowna i Tylicza.

Źródło z lasu Sygowna.

Tuż obok łąk borowinowych, jak już poprzód wspomnieliśmy, rozciągają się wielkie łasy, z których wypływają rozliczne drobne źródełka. Jedno z tych największe znane jest u mieszkańców pod nazwą źródła z lasu Sygowna. Ilość wody tego źródła jest małą, jednak pochodzi to z zaniedbania, gdyż odpływ jest dosyć utrudniony; być może, że po usunięciu przeszkód woda łatwiéjby przepływać mogła. Ciepłota wody 11° C.

Źródło z Tylicza.

Źródło w mieście Tyliczu leży tuż nad brzegami rzéki Muszynki, wypływa ono z pod małego urwiska, tworzącego jakoby ścianę, przez które od strony południowéj jest zasłonięte. Tymczasowe ocembrowanie tworzył kadłub zbudowany na kształt beczki, głębokości około 1 metra, średnicy zaś około $^3/_4$ metra. Ilość wody odpływającéj

jest bardzo obfita; od dna kadłuba wywiązują się ciągle bańki bezwodnika węglowego, jednak woda pomimo tego nie jest zmącona, gdyż dno jest zwirem pokryte. Woda zaczerpnięta do szklanki jest zupełnie przeźroczysta i perełkuje bardzo pięknie, wnet ściany pokrywają się bańkami gazu a ciepłota nizka i smak kwaskowaty czynią tę wodę wielce podobną do sztucznéj wody musującéj. Ciepłota wody 9·8°. Co do składu chemicznego zbliżoną jest woda Tylicka bardzo do wody krynickiéj, a ilość wolnego bezwodnika węglowego jest dla obydwu wód ta sama.

Rozbiór jakościowy wody z lasu Sygowna i wody z Tylicza.

Przy rozbiorze jakościowym wody z lasu Sygowna wykryto: bezwodnik kwasu węglowego, chloru ślad bardzo mały, baru nie wykryto, kwasu siarkowego również; wykryto węglan sodowy, potasowy, wapniowy, magnowy, żelazawy, kwas krzemowy i te składniki ilościowo oznaczono. W wodzie z Tylicza wykryto ślad bardzo mały chloru, kwasu siarkowego, wapń jako węglan wydzielił się na dnie flaszki w stanie krystalicznym, baru nie znaleziono, inne zaś składniki jako to węglany potasowców, węglan wapniowy, magnowy, żelazawy i kwas krzemowy ilościowo oznaczono.

Postępowanie przy rozbiorze ilościowym wody z lasu Sygowna i z Tylicza.

Przy rozbiorze ilościowym, za pomocą którego oznaczono tylko główniejsze składniki, postępowano w sposób następujący:

Odważywszy odkorkowaną flaszkę wraz z wodą, odparowano wodę w odważonéj miseczce w łaźni wodnéj do suchości, a otrzymaną pozostałość suszono w ciepłocie 180° aż ubytek na wadze przestał się okazywać. Przybytek miseczki na ciężarze oznaczał ilość składników stałych w przybliżeniu, gdyż na ścianach flaszek pozostała powłoka, która zawiérała przeważną ilość wodnika żelazawego jako téż część wydzielonego węglanu wapniowego. Wypróżnione flaszki odważono i tym sposobem znaleziono ilość użytéj do rozbioru wody. Pozostałość na miseczce użytą do oznaczenia składników stałych, oblano następnie małą ilością wody gorącéj, poczém zlewano ciecz z nad osadu przez sączek. Wyługowanie to powtórzono kilka razy, a otrzymawszy w ten sposób rozczyn zawiérający całkowitą ilość ciał we wodzie rozpuszczalnych, a zatém i węglanu sodowego, miareczkowano normalnym kwasem chlorowodowym. Z użytéj ilości kwasu normalnego obliczono węglan sodowy i jako taki w rachunek wprowadzono. Rozczyn od miareczkowania pozostały przelano do miseczki, w któréj reszta nierozpuszczalnych części się znajdowała, a obmywszy sączek, przez który wprzód sączono, i flaszki, w których dolana woda się znajdowała, kwa-

sem chlorowodowym, odparowano zjednoczony tym sposobem otrzymany rozczyn w łaźni wodnéj do suchości. Po odparowaniu do suchości oblano pozostałość kwasem chlorowodowym, a dolawszy wody gorącéj odsączono wydzielony kwas krzemowy. Otrzymany kwas krzemowy, po wysuszeniu i spopieleniu sączka i wyżarzeniu w tygielku platynowym, odważono, a przekonawszy się przez stopienie z węglanem sodowym, że nie zawiéra obok siebie siarkanu barowego, jako czysty kwas krzemowy w rachunek wprowadzono. Z rozczynu otrzymanego po oddzieleniu kwasu krzemowego strącono amonijakiem żelazo i glin. Osad rozpuszczono w kwasie chlorowodowym a dodawszy kwasu winowego i amonijaku strącono żelazo siarczkiem amonu. Utworzony osad siarczku żelazawego zebrano na sączku i dokładnie wymyty rozpuszczono w kwasie chlorowodowym a utleniwszy żelazo na sól żelazawą strącono amonijakiem wodnik żelazawy. Z wodnika żelazawego przez wyżarzenie otrzymany czysty tlenek żelazowy w rachunek wprowadzono. Przesącz po strąceniu amonijakiem żelaza i glinu pozostały badano na manganez a nie znalazłszy takowego, strącono wapń szczawianem amonowym. Zebrany na sączku osad szczawianu wapniowego rozpuszczono w kwasie chlorowodowym i powtórnie strącono amonijakiem szczawian wapniowy. Powtórnie zebrany na sączku osad szczawianu wapniowego wysuszono i zamieniono przez ogrzewanie w tygielku platynowym na węglan wapniowy lub téż przez silniejsze żarzenie na tlenek wapniowy. Otrzymany węglan lub tlenek wapniowy wprowadzono następnie w rachunek. Przesącz po strąceniu wapniu, wyparowano do suchości a oddaliwszy sole amonowe przez wyżarzenie strącono magn jako fosforan magnowo-amonowy. Zebrany na sączku osad fosforanu magnowo-amonowego zamieniono przez wyżarzenie w pyrofosforan magnowy, z którego następnie obliczono ilość tlenku magnowego. We wodzie tylickiéj oznaczono nadto ilość węglanu sodowego obliczoną z ilości chlorków alkalijów. W tym celu odparowano nową ilość wody z kwasem chlorowodowym i kilku kroplami chlorku barowego w celu strącenia kwasu siarkowego w łaźni wodnéj do suchości. Do pozostałości dolano małą ilość wody i gotowano z wodnikiem wapniowym. Po przesączeniu wydzielonego osadu strącono w przesączu sole wapniowe węglanem amonowym, a otrzymany osad zebrano na sączku. Przesącz wyparowano do suchości a otrzymaną pozostałość uwolniono przez wyżarzenie od soli amonowych. Pozostałość rozpuszczono w małéj ilości wody i z rozczynem postępowano jak piérwéj, t. j. gotowano z wodnikiem wapniowym, strącono sole wapniowe i uwolniono od soli amonowych. Pozostałość zawiérającą czyste chlorki alkalijów rozpuszczono w małéj ilości wody i odparowano w miseczce platynowéj do suchości a po lekkiém wyżarzeniu odważono. Po odważeniu rozpuszczono chlorki w małéj ilości wody i chlorkiem platynowym badano na potas. Przekonawszy się jednak o małéj ilości chlorku potasu nie oznaczono go ilościowo, tylko całkowitą ilość chlorków jako węglan sodowy w rachunek wprowadzono. Dla porównania podane są zatém w zestawieniu

dwa wypadki, t. j. ilość węglanu wodowego za pomocą miareczkowania oznaczona i z chlorków otrzymana. Ilość bezwodnika węglowego wolnego oznaczono według metody podanéj w dziele Freseniusa za pomocą wodnika wapniowego, do czego użyto 224 gm. wody. W powyżéj umieszczoném zespoleniu obok ilości składników stałych, otrzymanych przez obliczenie, podano także ilość składników otrzymanych przez odparowanie wody. Z porównania tych dwu ilości widać, że nie tylko znacznie różnią się między sobą, lecz nadto ilość otrzymana przez obliczenie znacznie jest większą od ilości składników stałych przez odparowanie wody otrzymanych. Różnica ta ztąd pochodzi: wody badane zawiérają znaczne ilości dwuwęglanu żelazawego i wapniowego, które to ciała utracając bezwodnik węglowy rozkładają się na związki we wodzie nierozpuszczalne w tym wypadku na wodnik żelazowy i węglan wapniowy. Te ciała tworzą powłokę na ścianach flaszek, w których woda była przechowaną, uchylającą się od oznaczenia składników stałych przez odparowanie. Dla tego téż w celu oznaczenia ilościowego pojedyńczych składników wymywano flaszki, w których piérwotnie woda się znajdowała, kwasem chlorowodowym, przez co otrzymano całkowitą ilość żelaza i wapniu w rozczynie.

Wypadki rozbioru wody z lasu Sygowna.

Do oznaczenia użyto wody	w téj ilości znaleziono	na 1000 cz. obliczone odpowiada
505 gm.	0·02120 gm. węglanu sodowego miareczk.	0·04198 cz. węglanu sodowego miareczk.
„ „	0·15617 „ tlenku wapniow.	0·30924 „ tlenku wapniow.
„ „	0·09227 „ pyrofosforanu magnowego.	0·06584 „ tlenku magnowego
„ „	0·01207 „ tlenku żelazowego.	0·02151 „ tlenku żelazawego.
„ „	0·01807 „ kwasu krzemowego	0·03578 „ kwasu krzemowego
„ „	0·38650 „ składn. st. po odparowaniu otrzym.	0·76534 „ składn. st. po odparowaniu otrzym.
—	— — —	ślad chloru.

Zespolenie połączeń na 1000 cz. wody:

Węglanu sodowego	0·04198 cz.
„ wapniowego	0·55221 „
„ magnowego	0·13826 „
„ żelazawego	0·03465 „
Kwasu krzemowego	0·03578 „
Chlorku sodowego	ślad
Skłapników stałych razem	0·80288 „
Składników stałych przez odparowanie otrzymano . .	0·76534 „
Bezwodnika węglowego wodnego	nieoznaczono.

Wypadki rozbioru wody ze zdroju w Tyliczu.

Do oznaczenia użyto wody	w téj ilości znaleziono	na 1000 cz. obliczone odpowiada
883·5gm.	0·40810 gm. chlorku sodowego	0·24494 cz. tlenku sodu z chlorku oblicz.
965·5 „	0·31800 „ węglanu sodowego miareczk.	0·32936 „ węglanu sodowego miareczk.
„ „	1·35347 „ węglanu wapniow.	0·78502 „ tlenku wapniowego
„ „	0·45047 „ pyrofosforanu magnowego	0·16811 „ „ magnowego
„ „	0·01597 „ tlenku żelazowego	0·01488 „ „ żelazawego
„ „	0·05727 „ kwasu krzemowego	0·05931 „ „ kwasu krzemowego
„ „	2·16380 „ składn. st. po odparowaniu otrzym.	2·24111 „ składn. st. po odparowaniu otrzym.
— —	—	ślad chloru
— —	—	ślad kwasu siarkowego
224 gm.	0·99070 „ bezwodnika węglowego.	4·42276 „ bezwodnika węglowego.

Zespolenie połączeń na 1000 cz. wody:

Węglanu sodowego	0·41876 cz.
„ wapniowego	1·40182 „
„ magnowego	0·35305 „
„ żelazawego	0·02397 „
Kwasu krzemowego	0·05931 „
Chlorku sodowego	ślad
Siarkanu sodowego	ślad
Składników stałych razem	2·25691 „
Składników stałych przez odparowanie otrzymano	2·24111 „
Bezwodnika węglowego istotnie wolnego	2·45348 „ .

Kończąc niniejszą mą pracę poczuwam się do obowiązku złożyć W. Prof. Dr. Olszewskiemu podziękowanie za przypuszczenie mię do udziału w wycieczce przez Niego podjętéj r. 1878 do Krynicy w celu zbadania zdrojów mineralnych dotąd niebadanych. Na téj wycieczce bowiem miałem sposobność poznać wiele nowych zdrojów, a nadto zebrać materyjał do niniejszéj méj pracy, którą jako przyczynek do rozprawy Dra Olszewskiego o wodach z okolic Krynicy dołączam.